

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-338145

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.⁸
G 0 3 F 7/038
7/004
H 0 1 L 21/027

識別記号
5 0 1
5 0 3

F I
G 0 3 F 7/038
7/004
H 0 1 L 21/30

5 0 1
5 0 3
5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-143140
(22) 出願日 平成10年(1998) 5月25日

(71) 出願人 591221097
富士フイルムオーリン株式会社
東京都渋谷区神宮前 6 丁目19番20号
(72) 発明者 高木 良博
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フ
イルムオーリン株式会社内
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 感光性有機・無機複合組成物、その製造方法およびフォトレジスト

(57) 【要約】

【課題】 透明度及びパターン形成能の優れた光重合性有機・無機複合体、その製造方法、および該感光性有機・無機複合体組成物を含むフォトレジストを提供する。

【解決手段】 水溶性基置換セルロースエステル、感光剤、光硬化剤および加水分解重合性有機金属化合物を含有することを特徴とする感光性有機・無機複合体組成物。とくに上記に加えてラジカル重合性モノマーをも含有する感光性有機・無機複合体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性基置換セルロース誘導体、感光剤、光硬化剤および加水分解重合性有機金属化合物を含有することを特徴とする感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項 2】 さらにラジカル重合性モノマーを含有する請求項 1 に記載の感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項 3】 水溶性基置換セルロース誘導体中の置換基が、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、フタル酸基、硫酸基、リン酸基から選択される置換基である請求項 1 または 2 に記載の感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項 4】 感光剤が、光重合性基を有するモノマーである請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項 5】 光硬化剤が、光ラジカル発生剤、光酸発生剤または光塩基発生剤である請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項 6】 加水分解重合性有機金属化合物中の金属が、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、周期律表 III ~ V 族の金属からなる群から選択される金属であることを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の感光性有機・無機複合体組成物。

【請求項 7】 水溶性基置換セルロース誘導体および感光剤を有機溶剤に溶解した有機相と、所定重合度まで重合していてもよい加水分解重合性有機金属化合物を含む無機相とを均一に混合溶解する操作を含むことを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の感光性有機・無機複合体組成物の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の感光性有機・無機複合体組成物からなるフォトレジスト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性有機・無機複合体組成物、その製造方法および該組成物からなるフォトレジストに関し、さらに詳細には、水溶性基置換セルロース誘導体、感光剤、光硬化剤および加水分解重合性有機金属化合物を含有することを特徴とする感光性有機・無機複合体組成物、その製造方法及びその利用に関する。

【0002】

【従来の技術】有機高分子化合物の成型性、無機化合物の耐溶剤性など両者の長所を組み合わせる新規な複合体材料を開発しようとする試みは広く行われており、有機ポリマーに種々の無機化合物を分散混合させた有機・無機複合体組成物が知られている。例えば、特開平 3-212451 号公報には、アミド結合を有する非反応性ポリマーの存在下で、テトラアルコキシシランなどの加水分解重合性の有機基置換無機化合物を加水分解重合して

ゲル化させ、生成した金属酸化物ゲルの三次元微細ネットワーク構造体中にアミド結合を有する非反応性ポリマーが均一に分散された有機・無機複合透明均質体を得ることが開示されている。また、特開平 3-56535 号公報には、加水分解重合性シリル基を有するオキサゾリンポリマーと、テトラアルコキシシランなどの加水分解重合性シランとを加水分解重合させてゲル化させて得られるオキサゾリン/シリカ複合成形体の製造方法が開示されている。さらに、特開平 5-85860 号公報には、テトラアルコキシシランなどの加水分解性有機基置換無機化合物を加水分解重合して得られた有機・無機酸化物複合鎖のマトリックス中に、ウレタン結合を有する非反応性ポリマーが均一に分散した有機・無機複合透明均質体が開示されている。

【0003】これら有機・無機複合体は、透明性、耐溶剤性などに優れており、既に多方面への応用が検討されている。その形成法として、従来から熱硬化法が知られているが、光の作用で重合や架橋などの画像形成が行われる感光性組成物が得られるなら、印刷版、複写材料、フォトレジストなどの感光性材料や、光硬化性を利用した UV インキ、光硬化塗料、光接着剤等に広く使用できると期待される。特開平第 08-262700 号には、この目的で極性基含有有機ポリマー、感光剤、光硬化剤及び加水分解性有機金属化合物からなる組成物が開示されている。この組成物は、光硬化性の付与という目的を具現しているが、組成物の透明性の一層の向上により、光の作用が組成物の深部に及ぼし、実効感度を向上させてパターンニングの精度、特に高さの大きいパターンの形状の精度の改善することが望まれており、それによってさらに広い応用範囲が期待される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、透明度が高く、かつパターン形成能の優れた光重合性有機・無機複合体、その製造方法、および該感光性有機・無機複合体組成物を含むフォトレジストを提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】この目的に対して、本発明者は、感光性であり、光硬化性であり、かつ有機・無機複合体組成物、すなわち感光剤、光硬化剤および加水分解重合性有機金属化合物の混合物と親和性の大きいバインダー材料に着目して探索を行い、適当な親水性を有するセルロース誘導体が目的に適うことを見いだした。この事実に基づいて研究の結果、下記の本発明に到達した。本発明の構成は、つぎのとおりである。

【0006】1. 本発明は、水溶性基置換セルロース誘導体、感光剤、光硬化剤および加水分解重合性有機金属化合物を含有することを特徴とする感光性有機・無機複合体組成物である。

【0007】2. 本発明は、上記 1 に記載の水溶性基置

換セルロース誘導体、感光剤、光硬化剤および加水分解重合性有機金属化合物に加えて、さらにラジカル重合性モノマーを含有してもよい感光性有機・無機複合体組成物である。

【0008】3. 本発明の上記1及び2に記載のとくに優れた水溶性基置換セルロース誘導体は、水溶性基としてヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、フタル酸基、硫酸基、リン酸基から選択される置換基の少なくとも一つを有するセルロース誘導体である。

【0009】4. 上記1～3の本発明においてとくに優れた感光剤は、光重合性基を有するモノマーである。

【0010】5. 上記1～4の本発明においてとくに優れた光硬化剤は、光ラジカル発生剤、光酸発生剤または光塩基発生剤である。

【0011】6. 上記1～5の本発明においてとくに優れた加水分解重合性有機金属化合物は、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、周期律表III～V族の金属からなる群から選択される金属を含んだ加水分解重合性有機金属化合物である。

【0012】7. 上記1～6に記載の本発明の感光性有機・無機複合体組成物の好ましい製造方法は、水溶性基置換セルロース誘導体および感光剤を有機溶剤に溶解した有機相と、所定重合度まで重合していてもよい加水分解重合性有機金属化合物を含む無機相とを均一に混合溶解する操作を含んでいる。その際に、光硬化剤は、無機相に均一に溶解または分散させてもよく、また有機相と無機相を混合したのちにその中にさらに混合してもよい。

【0013】8. 上記1から6までのいずれかに記載の感光性有機・無機複合体組成物はフォトレジストとして用いることができる。

本発明の特徴は、バインダーとして、水溶性基置換セルロース誘導体を用いていることであって、これによって組成物相互の親和性が向上してその結果として、透明度が向上し、光透過性がよく、高さのあるパターンニングに際しても、十分に基部まで感光させることができ、すぐれたパターンプロファイルを実現させることが可能となったことである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の具体的形態を説明する。

〔水溶性基置換セルロース誘導体〕本発明の組成物にバインダーとして用いるセルロース誘導体は、水溶性基で置換されたセルロース誘導体であり、水溶性基のほかに低級アルキル基又は低級アシル基の少なくとも一つを置換基として含んでいてもよい。また、これらの水溶性基及び低級アルキル基又は低級アシル基が置換した上に、さらにグルコース鎖の水酸基にウレタン型アクリレートが付加してもよい。好ましい水溶性基としては、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、炭素数1～4のカルボ

キシアルキル基、低級アルキル基で置換されていてもよい、又は水素化されていてもよいフタル酸基、硫酸基、りん酸基である。ヒドロキシアルキル基及びカルボキシアルキル基の好ましいアルキル基は、メチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、ブチル基である。また、フタル酸基に置換してもよい低級アルキル基は、メチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、ブチル基である。

【0015】また、上記の水溶性基置換セルロース誘導体が水溶性置換基のほかに含んでもよい低級アルキル基は、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基など炭素数1～4のアルキル基で、なかでもとくにメチル基が好ましい。水溶性置換基のほかに含んでもよい低級アシル基は、アセチル基、ホルミル基及びサクシニル基である。水溶性基とともにセルロース基に置換されてもよいアルキル基あるいはアシル基の量は、グルコース主鎖のグルコース単位当たり3個ずつ存在する水酸基の数よりも少なく、好ましくはグルコース単位当たり0.05～1.0当量、より好ましくは0.1～0.8当量である。アルキル基の量が水溶性置換基の当量数を超える場合には、水溶性（アルカリ性水系溶媒への溶解性も含む）や混和性の点で好ましくない。置換基が低級アルキル基の場合、対応するアルコールとグルコース鎖上の水酸基とのエーテル結合によって置換が行われ、置換基が低級アシル基の場合、対応する酸とグルコース鎖上の水酸基とのエステル結合によってグルコース鎖と結合している。

【0016】なお、一般にヒドロキシアルキルセルロースと呼ばれているセルロース誘導体の通常の姿として、これらのヒドロキシアルキル基で置換されたセルロース誘導体においても、ヒドロキシアルキル基は、ヒドロキシアルキル基同士がエーテル結合することによって形成されるヒドロキシアルキルモノ又はポリ（オキシアルキル）基であってもよく、そのようなヒドロキシアルキルモノ又はポリ（オキシアルキル）置換セルロース誘導体の好ましい例としては、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシエトキシエチル基、ヒドロキシエトキシエトキシエチル基などが置換したセルロース誘導体や、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシプロポキシプロピル基、ヒドロキシプロポキシプロポキシプロピル基などが置換したセルロース誘導体も含まれる。

【0017】これらのヒドロキシアルキルセルロースのヒドロキシアルキル基の置換率は、グルコース1単位当たり1.3～7.0当量であり、好ましくは1.5～5.0当量である。1.3当量以下では溶解性、混和性が不十分となり、7.0当量を超えると置換度を上げにくく、製造コストが高くなる。とくに好ましいセルロース誘導体は、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロー

ス、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシメチルフタル酸セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、硫酸セルロースである。

【0018】メチルセルロースは、アルカリセルロースと塩化メチル又はジメチル硫酸から常法により合成される。さらにエチレンオキサイドと定法によって反応させることによってヒドロキシエチルメチルセルロースが得られる。ヒドロキシエチルセルロースは、セルロースとエチレンオキサイドから常法により合成される。カルボキシメチルセルロースは、苛性アルカリの存在下でセルロースとモノクロル酢酸を常法により反応させて得られる。また、硫酸セルロースはセルロースとジメチルホルムアミドとを定法によって反応させて得られる。そのほかのセルロース誘導体も同様の公知の方法で合成できる。また、市販もされている。

【0019】本発明では、単官能性あるいは多官能性の重合性モノマーが付加したモノマー多置換型セルロース誘導体を用いることもできる。とくに好ましい重合性官能基含有セルロース誘導体としては、前記したヒドロキシアルキルセルロースあるいはヒドロキシアルキル・アルキル共置換セルロース誘導体のウレタンアクリレート付加物である。その具体例としては、2, 4-トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの反応生成物、2, 4-トリレンジイソシアネートの一方のイソシアネート基を2-ヒドロキシルエチルメタクリレートと反応させた後、さらに残余のイソシアネート基をトリエタノールアミンと反応させた反応生成物、ベンゾインに2, 4-トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとを反応させた反応生成物が付加したセルロース誘導体である。また、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸とアリールアルコール、1-ヒドロキシエチルメタクリレート等の不飽和アルコールとを反応させて得た不飽和エステルをセルロースに付加させることもできる。

【0020】具体的には、例えば、エステル化した多感応性モノマーがあり、その例としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマレエート、ジアリルクロレンジート、ジアリルアジベート、ジアリルジグリコレート、トリアリルシアヌレート、ジエチレングリコールビスアリールカーボネート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのフタル酸エステル、アリールアルコールのトリメリット酸エステルおよびp-ヒドロキシ安息香酸をメタクロイルクロライドでエステル化し、さらにグリシジルメタクリレートを付加させたものなどがある。

【0021】上記のモノマーが付加する好ましいセルロース誘導体としては、置換当量がグルコース基当たり3～4個のヒドロキシプロピルセルロース、置換当量がグ

ルコース基当たり0.2～1.0個のメチル基と2～3個のヒドロキシエチル基を付加したメチル・ヒドロキシエチルセルロースである。特に好ましいモノマー置換セルロースは、2-メタクルオキシエチルイソシアネートをヒドロキシプロピルセルロースの水酸基と反応させたものである。このようなモノマー付加した水溶性基置換セルロース誘導体は、組成物中のセルロース誘導体の全量の任意の割合を占めることができる。

【0022】このようなグルコース鎖をオリゴマーやモノマーに付加させる方法は、グルコース鎖の水酸基に対してイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物を付加反応させて作る。たとえば、原料となる水溶性基置換セルロース誘導体たとえばヒドロキシプロピルセルロースをメチルエチルケトンに溶解し、これにトリエチルアミンと2-メタクリロキシエチルイソシアネートを混合して60°Cで2時間攪拌して反応させたのち、ヘキサンを用いて反応生成物を沈殿させて取り出す方法による。

【0023】組成物に占める水溶性基置換セルロース誘導体の好ましい量は、全固形物中の2～20重量%であり、より好ましくは、2～10重量%である。

【0024】〔感光剤〕本発明における感光剤とは、光重合性基を有するモノマーであって、単官能性でも多官能性でもよい。ここに光重合性基としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、ビニルアミノ基、グリシジル基、アセチレン性不飽和基などを挙げることができる。単官能性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、カルビトールアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチロールアクリルアミド、N-ジアセトンアクリルアミド、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、スチレン、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドンなどを挙げることができる。また感光剤としてマレイン酸ジエステルを使用することもできる。

【0025】多官能性(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポ

リプロピレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどを挙げることができる。さらに、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、2, 2, 5, 5-テトラヒドロキシメチルシクロペンタノンのアクリル酸エステル、ジグリシジルフタレートのメタクリル酸エステル、N, N, N', N'-テトラキス(β-ヒドロキシエチル)エチレンジアミンのアクリル酸エステル、トリグリセリンとメチルアクリレートとのエステル交換反応生成物、ウレタン型アクリレート、多価カルボン酸の不飽和エステル、不飽和酸アミド、無機酸とのエステルおよび金属塩、アセチレン不飽和基を有するモノマー、グリシジル基を有するモノマーなどを使用することもできる。

【0026】ここにウレタン型アクリレートとしては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの反応生成物、2, 4-トリレンジイソシアネートの一方のイソシアネート基を2-ヒドロキレチルメタクリレートと反応させた後、さらに残余のイソシアネート基をトリエタノールアミンと反応させた反応生成物、ベンゾインに2, 4-トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートを反応させた反応生成物などを挙げることができる。多価カルボン酸の不飽和エステルとしては、例えば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等をアリルアルコール、1-ヒドロキシエチルメタクリレート等でエステル化した多感応性モノマーがあり、その例としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマレエート、ジアリルクロレンジート、ジアリルアジペート、ジアリルジグリコレート、トリアリルシアヌレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのフタル酸エステル、アリルアルコールのトリメリット酸エステルおよびp-ヒドロキシ安息香酸をメタクロイルクロライドでエステル化し、さらにグリシジルメタクリレートを付加させたものなどを挙げることができる。

【0027】不飽和酸アミドとしては、例えば、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミドなどがあり、さらに多価アミン化合物と不飽和酸とを縮合するか、水酸基を有する不飽和アミド、例えば、N-メチロールアクリルアミドと多価カルボン酸、多価エポキシなどと反応させて得られる。その例としては、N-メチロールアクリルアミドの酸性化合

物の存在下での反応生成物、1, 3, 3-トリメチル-1-アクリロイルアミノメチル-5-アクリロイルアミノシクロヘキサン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアクリル-S-トリアジン、N-アクリロイルヒドロキシエチルマレイミド、ε-カプロラクタムとテトラメチレンジアミンの反応で得られたオリゴマーにアクリル酸クロライドを反応させたビスアクリルアミド、N, N'-ビス(β-アクリロイルヒドロキシエチル)アニリン、N-メチロールアクリルアミドとジエチレングリコールジグリシジルエーテルとの反応生成物などを挙げることができる。

【0028】無機酸とのエステルおよび金属塩としては、例えば、アクリル酸亜鉛とアルコール溶性ポリアミド樹脂、リン酸のビス(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)エステルなどを挙げることができる。無機酸とのエステルおよび金属塩は、無機成分との親和性が高く好ましい。アセチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、アントラキノンを1-メトキシブテン-3-インから合成される9-(ω-メトキシブチニル)アントラキノール、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールとヘキシルイソシアネートとの反応で得られるウレタンなどを挙げることができる。グリシジル基を有するモノマーとしては、例えば、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルを挙げることができる。これらのうち、不飽和酸アミドが、無機成分と親和性が高く、容易に均一混合可能である点で好ましい。

【0029】以上に示したポリマーもしくはオリゴマーに、光反応性基を側鎖または分子末端に付加させることによって、感光性を持つ感光性ポリマーや感光性オリゴマーとして用いることができる。好ましい光反応性基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。

【0030】本発明に特に好ましい光反応性基付加ポリマー型の感光剤には、前記したセルロース誘導体に単官能性あるいは多官能性モノマーが付加したモノマー多置換型高分子も含まれる。

【0031】感光剤には、十分な感度と硬化皮膜を得るためにさらに各種のポリマーまたはプレポリマーを添加することが好ましい。これらのポリマーやプレポリマーを幹ポリマーに基いて例示すると、ポリウレタン型、例えば、ポリエチレングリコールと、2, 4-トリレンジイソシアネートに、2-ヒドロキシエチルメタクリレートまたはN-メチロールアクリルアミドを反応させたもの、ヒドロキシエチルフタルメタクリレートをキシリレンイソシアネートでウレタン化したもの、トリメチロールプロパンジアリルエーテルをトリレン-2, 4-ジイソシアネートでウレタン化したものなど、ポリビニルアルコール型、例えば、ポリビニルアルコールにN-メチロールアクリルアミドを反応させたもの、ポリアミド

型、例えば、ピロメリット酸二無水物をアリルアルコールでジアリルエステルとし、次に残っているカルボキシル基を塩化チオニルで塩素化した化合物、およびこれら p , p' -ジアミノジフェニルエーテルを反応させたブレポリマー、ポリアクリル酸またはマレイン酸の共重合体、例えば、エチレン-無水マレイン酸共重合体にアリルアミンを反応させたもの、エポキシ樹脂型、不飽和ポリエステル型、シリコン樹脂型などを挙げることができる。これらのうち、ポリウレタン型のものが好ましい。

【0032】感光剤は、前記水溶性基置換セルロース誘導体に対して、10~200重量部、好ましくは50~150重量部である。10重量部未満では硬化速度が十分でない。また200重量部を越えると生成する有機・無機複合体がもろくなるので、同様に好ましくない。

【0033】〔光硬化剤〕本発明における光硬化剤とは、光ラジカル発生剤、光酸発生剤および光塩基発生剤をいう。ここに光ラジカル発生剤と光酸発生剤または光塩基発生剤と双方の性質を有するものも光硬化剤に含まれる。

【0034】光ラジカル発生剤としては、例えば、DBE [CAS No. 10287-53-3]、ベンゾインメチルエーテル、アニシル (p , p' -ジメトキシベンジル)、TAZ-110 (商品名: みどり化学株式会社製)、ベンゾフェノン、TAZ-111 (商品名: みどり化学株式会社製)、IR-651及び369 (商品名: チバガイギー社製)などを挙げることができる。

【0035】本発明に使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレ

ジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0036】たとえば S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、特開平2-150,848号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al., *Polymer J.* 17, 73 (1985) 等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) 等に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al., *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al., *J. Rad. Curing*, 13 (4), 26 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、J. W. Walker et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170 (1988)、H. M. Houlihan et al., *Macromolecules*, 21, 2001 (1988)、等に記載の o -ニトロベンジル型保護基

を有する光酸発生剤、H. Adachi et al., *Polymer Preprints, Japan*, 37 (3)、特開平2-245756号号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0037】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al., *J. Imaging Sci.*, 30 (5), 218 (1986)、S. Kondo et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 625 (1988) 等に記載の化合物を用いることができる。

【0038】さらに V. N. R. Pillai, *Synthesis*, (1), 1 (1980)、A. Abad et al., *Tetrahedron Lett.*, (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al., *J. Chem. Soc.*, (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0039】中でも以下の化合物群が好ましい。

(a) トリハロメチル基が置換したオキサゾール誘導体または s -トリアジン誘導体。たとえば、2-トリクロロメチル-5-(4-クロロベンジリデンメチル)オキサジアゾール、2,4,6-トリクロロメチルトリアジンなど。

(b) 2~3個のアリール基と結合したヨードニウム塩又はスルホニウム塩。たとえば、ビス-(4,4'-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム、トリフルオロメチルスルフォネートなど。

(c) ジスルホン誘導体またはイミノスルホネート誘導体。たとえば、ビス(4-クロロフェニルスルフォ

ン)、1,3-ジオキソ-2-(4-メトキシフェニルスルフォキシ)-4,5-ベンゾピロールなど。

(d) とりわけ、ベンゾイントシレート、 α -メチルベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、DNB-101 (商品名: みどり化学株式会社製)、NB-101 (商品名: みどり化学株式会社製)、NB-201 (商品名: みどり化学株式会社製)。

【0040】本発明の感光性有機・無機複合組成物において、光酸発生剤の含有量は、通常感光剤の量の0.001~40重量%、好ましくは0.05~20重量%、更に好ましくは0.1~10重量%の範囲で用いられる。光酸発生剤が少ないと感度が低下し、膜減りが増加しプロファイルが低下する傾向があり、光酸発生剤が多いと現像残りが増加したり、プロファイルが逆台形となりやすい傾向がある。

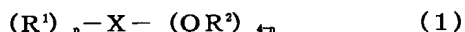
【0041】光塩基性発生剤としては、例えば、NBC-101 (商品名: みどり化学株式会社製)、 α , α -ジメチル-3,5-ジメトキシベンジルカルバメートなどを挙げることができる。

【0042】光ラジカル発生剤と光酸発生剤と双方の性

質を有するものとしては、例えば、TAZ-113（商品名：みどり化学株式会社製）、TPS-105（商品名：みどり化学株式会社製）、BBI-101（商品名：みどり化学株式会社製）、BBI-105（商品名：みどり化学株式会社製）、DPI-105（商品名：みどり化学株式会社製）などを挙げることができる。

【0043】これらの光硬化剤の添加量は、有機相、無機相の性質により適宜選択されるが、通常水溶性基置換セルロース誘導体に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.2～15重量部、さらに好ましくは0.5～12重量部である。

【0044】〔加水分解性有機金属化合物〕つぎに本発明における加水分解性有機金属化合物について説明する。本発明における加水分解性有機金属化合物とは下記一般式（1）で表される加水分解重合性化合物を意味する。



一般式（1）中、 R^1 および R^2 は同一であっても異なってもよく、アルキル基、又はアリール基を表し、 X はSi、Al、TiまたはZrを表し、0～2の整数を表す。 R^1 または R^2 がアルキル基を表す場合に、炭素数としては好ましくは1から4である。またアルキル基またはアリール基は置換基を有してもよい。尚、この化合物は低分子化合物であり分子量1000以下であることが好ましい。

【0045】加水分解重合性化合物中にアルミニウムを含むものとしては、例えば、トリメトキシアルミネート、トリエトキシアルミネート、トリプロポキシアルミネート、テトラエトキシアルミネート等を挙げることができる。チタンを含むものとしては、例えば、トリメトキシチタネート、テトラメトキシチタネート、トリエトキシチタネート、テトラエトキシチタネート、テトラプロポキシチタネート、クロロトリメトキシチタネート、クロロトリエトキシチタネート、エチルトリメトキシチタネート、メチルトリエトキシチタネート、エチルトリエトキシチタネート、ジエチルジエトキシチタネート、フェニルトリメトキシチタネート、フェニルトリエトキシチタネート等を挙げることができる。ジルコニウムを含むものとしては、例えば、前記チタンを含むものに対応するジルコネートを挙げることができる。

【0046】加水分解重合性化合物中にケイ素を含むものとしては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラ

ン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等を挙げることができる。これらの内特に好ましいものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等を挙げることができる。

【0047】一般式（1）で表される化合物は、一種のみ使用しても、2種以上を併用してもよい。また、一般式（1）の化合物は、部分的に加水分解後、脱水縮合していてもよい。なお、生成物の物性を調整するために必要に応じてトリアルキルモノアルコキシシランを添加することができる。加水分解重合性有機金属化合物は、本発明における無機相を構成する化合物であるが、無機相の保存安定性、とくに平板印刷用原板の基板に塗布する前の画像形成材料の溶液の状態における保存安定性を高めるために、一般式（1）で表される加水分解重合性有機金属化合物が部分加水分解重合した無機重合体の活性金属水酸基、例えば、シラノール基（Si-OH）を保護することが有効である。シラノール基の保護は、t-ブタノール、i-プロピルアルコール等の高級アルコールでシラノール基をエーテル化（Si-OR）することにより達成することができる（ここでRは、上記のアルコール類中のアルキル基を意味する）。具体的には、シリカ微粒子が分散した無機相に前記高級アルコールを添加することにより実施することができる。このとき無機相の性質により、例えば、無機相を加熱して脱離した水を留去する等の手段により無機相を脱水することにより保存安定性をさらに向上させることができる。該加水分解重合の触媒となりうる酸、または塩基、例えば塩酸、アンモニア等が無機相中に存在する場合には、これらの濃度を下げることも一般的に有効である。これらは、無機相を酸、または塩基により中和することにより容易に実施することかできる。

【0048】本発明の有機・無機複合組成物中の加水分解重合性有機金属化合物の含有量は、広い範囲で用いることができ、通常1～80%、好ましくは1～50%、より好ましくは1～20%の範囲で用いられる。

【0049】〔その他の添加化合物〕本発明の複合組成物には必要に応じて、有機相と無機相の相溶性を向上させるためにラジカル重合性モノマーを添加することができる。ラジカル重合性モノマーとは、ラジカル重合が可能なモノマーであればよく、特にシラン化合物が好ましい。ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、N-

10

20

30

40

50

(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル) 3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、3-アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(トレメチルシロキシ)シラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルエチルジクロロシラン、ジニルメチルビス(メチルエチルケトキシミン)シラン、ビニルメチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルメチルジエチルとシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリフェキシシラン、ビニルトリス-*t*-ブトキシシラン、ビニルトリス(*t*-ブチルパーオキシ)シラン、ビニルトリスイソプロペノキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、KBM1003(商品名;信越化学工業株式会社製)、KBM1403(商品名;信越化学工業株式会社製)、KBM503(商品名;信越化学工業株式会社製)、KBM5102(商品名;信越化学工業株式会社製)、KBM5403(商品名;信越化学工業株式会社製)等を挙げることができる。

【0050】上記のラジカル重合性化合物は、有機・無機複合組成物の必須成分ではないが、その中に添加する場合の含有量は、加水分解性有機金属化合物の量の10~500%、好ましくは30~400%の範囲で用いられる。

【0051】有機相と無機相の比は、特に限定されないのが本発明の感光性有機・無機複合体組成物の、熱硬化法に対する一つの特徴である。即ち、熱硬化法の場合は有機相または無機相が一定の比を越えると、反応の過程で相分離が生じ、生成する有機・無機複合体の透明性が損なわれるが、本発明における光硬化法の場合には硬化反応がより均一に進むため、極めて相分離が生じにくい。このため有機相と無機相は、実質的に任意の比を採用することができる。従って従来法より広い物性の選択

が可能となる。水溶性基置換セルロース誘導体および光硬化剤を有機溶剤に溶解した有機成分において、有機溶剤としては、水溶性基置換セルロース誘導体と光硬化剤を均一に溶解することができ、かつこれらと反応しないものであればいかなるものでもよい。これらの有機溶剤の例としては、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素、エーテル類、含窒素溶媒、スルホキシド類、およびこれらの混合溶媒を挙げることができる。好ましい溶媒は、ポリマーと有機金属化合物の双方に対する良溶媒である。

【0052】本発明の有機・無機複合体組成物は、水溶性基置換セルロース誘導体、感光剤、光硬化剤、および加水分解重合性有機金属化合物を均一に混合して形成してもよいが、これらを前記溶剤に溶解して形成してもよい。また水溶性基置換セルロース誘導体および感光剤、さらに必要により光硬化剤を溶剤存在下または不存在下に混合して有機相とし、また加水分解重合性有機金属化合物と、必要に応じラジカル重合性モノマーを溶剤存在下または不存在下に混合し無機相とし、これら有機相と無機相を均一に混合して形成することもできる。ここに無機相に光硬化剤を添加することもできる。また加水分解重合性有機金属化合物とラジカル重合性モノマーを均一に混合溶解し、所定重合度まで重合させ、さらに光硬化剤を均一に溶解させて無機相を形成してもよい。

【0053】感光性有機・無機複合体組成物は、光、例えば、ハロゲンランプ、高圧水銀灯などの水銀灯、UVランプ等により重合する。この重合反応は、有機金属化合物の加水分解性に依りて、例えば、0~150度、好ましくは室温~120度の温度で行うことができる。反応時間は、反応温度、光照射量等により相違し、数秒~数日の範囲で制御することができるが、好ましくは5秒~15分である。5秒未満では硬化不十分となりがちである。また15分で通常硬化は完了し、それ以上の照射は効果を期待できない。

【0054】重合反応は、不活性ガス雰囲気でも空気下でも可能であるが、反応速度が速くなることから、窒素などの不活性ガス下が好ましい。有機溶媒や生成するアルコール等は、通常は反応と共に蒸散するが必要に応じて反応終了後に加熱等により除去してもよい。本発明の複合体組成物は、例えば、皮膜、フィルム、シート、繊維、球、感光性、その他各種立体形状に光重合成形が可能である。

【0055】成形法としては、流延法、コーティング法、遠心重合法、注型重合成形法などを適宜選択できる。本発明の感光性有機・無機複合体組成物をフォトレジストとして使用するには、亜鉛、銅などの金属表面または樹脂表面に該感光性有機・無機複合体組成物を一定厚さにコーティングまたは塗布し、ネガマスク等を通じて露光する。また支持体に塗布し、溶剤を揮散させて1

10

20

30

40

50

μmから1.5mmの厚さに成型し、フォトレジストと

してもよい。このフォトリジストの支持体としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム等を使用することができる。水溶性基置換セルロース誘導体を含む本発明の組成物は、水あるいはアルカリ水溶液中で現像できる。

【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

1. 試験条件

(1) 照射条件： 高圧水銀ランプを使用して、空气中、8 cmの距離から照射した。

(2) 成膜法： 有機成分と無機成分の混合溶液を基板に流延し、溶媒を蒸発させて膜を形成した。

【0057】 2. 評価方法

(1) 成膜性： 膜形成後、光学顕微鏡で100倍の倍率で膜に亀裂の有無を観察した。亀裂のないものを良とした。

(2) 透明性： ガラススライド上に1 μ m程度（乾膜基準）の厚みに成膜し、成膜前後を比較して、膜単独の可視光領域の400~700 nmにわたる平均透過率が90%以上のものを良とした。なお日本分光（株）製、Ubest-50型を使用した。

(3) 耐溶剤性： 成膜した基板を溶媒（メタノール、エタノール）の中に入れ、室温で5分間放置し、外に出して膨潤の有無、白濁の有無を目視で観察評価した。

(4) 密着性： 基板上の膜に基盤目を入れ、セロファンテープを用いて、剥離テストを実施した。

【0058】 実施例1~3

4. 0 gのテトラエトキシシランと、2. 0 gの3-アクリロキシプロピレントリメトキシシランを反応器に入れた後、0. 05 N塩酸を加え、30分間激しく攪拌し、部分加水分解重合させて均一溶液の無機成分を得た。また2. 0 gのヒドロキシプロピルセルロース（グルコース単位当たりのプロピレンオキサイド置換度4. 0当量、市販品）、0. 37 gのメチレンビスアクリルアミドおよび0. 11 gのベンゾインメチルエーテルを、8. 0 gのメチルセロソルブに溶解し、有機成分とした。これら無機成分と有機成分を有機成分/無機成分の重量比で、2/8、4/6、6/4になるようにそれぞれ混合して感光性有機・無機複合体組成物を得、それぞれ実施例1~3とした。混合後の複合体組成物はいずれの比においても均一で透明であった。次いで成膜したが、その成膜性はいずれの成分比の試料も良好であった。そしてこの膜に光照射し、重合反応を行った。露光時間は15秒（露光エネルギー量は20 mJ/cm²）とした。その結果、実施例1~3のいずれの実施例においても光照射後の複合体硬化物の透明性は、95%と良好であり、アルミニウム基板、PET基板およびPMA基板に対する密着性もいずれも良好であった。また、水に浸して現像することによって未露光部は容易に溶解

除去され、水現像が可能であることが示された。

【0059】 比較例1~3

ヒドロキシプロピルセルロースの代わりに同量の共重合ナイロン（トーレ（株）製、CM8000）を使用したほかは、実施例1~3と同様の操作を実施した。熱硬化後の有機・無機複合体は、比較例1~3のいずれの透明性も82~88%であった。またマスクを通して露光して形成したパターンの形状は、水現像では、非画像部は、溶解除去されず、モノエタノールアミンの0. 5%水溶液中で現像を行った。得られたパターンプロファイルは、脚部がとれた逆梯形であった。

【0060】 実施例4~6

4. 20 gのテトラエトキシシランと、5. 58 gの3-メタクリロキシトリメトキシシランを反応器に入れた後、2. 55 gの0. 05 N塩酸を添加し、30分間激しく攪拌し、部分加水分解重合させ、均一な無機成分の溶液を得た。また2. 0 gのヒドロキシエチル・ヒドロキシプロピルセルロース（グルコース単位当たりのヒドロキシエチル基の置換度4. 8当量、ヒドロキシプロピル基の置換度0. 5当量、市販）、0. 8 gのメチレンビスアクリルアミドおよび0. 24 gのベンゾインメチルエーテルを、12 gのメタノールに溶解し、有機成分とした。これら無機成分と有機成分を有機成分/無機成分の重量比で、2/8、4/6、6/4になるようにそれぞれ混合して感光性有機・無機複合体組成物を得、実施例4~6とした。混合後の複合体組成物はいずれの比においても均一で透明であった。次いで成膜したが、その成膜性はいずれの比においても良好であった。そしてこの膜に光照射し重合反応を行った。露光時間はいずれも15秒とした。その結果いずれの比においても、光照射後の複合体硬化物の透明性は95%と良好であり、アルミニウム基板、ガラス基板、PET基板およびPMA基板に対する密着性もいずれも良好であった。

【0061】 比較例4~6

ヒドロキシエチル・ヒドロキシプロピルセルロースの代わりに同量の前記共重合ナイロンを使用したほかは、実施例4~6と同様の操作を実施した。熱硬化後の有機・無機複合体は、比較例4~6のいずれも透明性が83~88%であった。またマスクを通して露光して形成したパターンの形状は、脚部がとれた逆梯形であった。

【0062】 実施例7および8

4. 20 gのテトラエトキシシラン、1. 02 gのメルトリエトキシシランおよび5. 58 gの3-メタクリロキシトリメトキシシランを反応器に入れた後、3. 00 gの0. 05 N塩酸を入れ、30分間激しく攪拌し、部分加水分解重合させ、均一な無機成分の溶液を得た。また2 gのカルボキシメチルエチルセルロース（グルコース基単位当たりカルボキシメチル化2. 5当量、エチル化0. 8当量）、0. 8 gのメチレンビスアクリルアミドおよび0. 2 gのベンゾインメチルエーテルを8 g

のメタノールと 8 g のイソプロピルアルコールの混合溶液に溶解し、有機成分とした。これら無機成分と有機成分を有機成分／無機成分の重量比で、3／7、6／4 になるようにそれぞれ混合して感光性有機・無機複合体組成物を得、実施例 7 および 8 とした。混合後の複合体組成物はいずれの比においても均一で透明であった。次いで成膜したが、その成膜性はいずれの比においても良好であった。そしてこの膜に光照射し重合反応を行った。露光時間はいずれも 1 5 秒とした。その結果いずれの比においても、光照射後の複合体硬化物の透明性は 9 4 ~ 9 5 % と良好であり、アルミニウム基板、ガラス基板、P E T 基板および P M M A 基板に対する密着性もいずれ *

* も良好であった。

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】本発明の感光性有機・無機複合体組成物は、有機化合物と無機化合物双方の特徴を合わせ持っており、透明性、パターン形成性（形状など）、取扱い容易性、成形性などに優れており、とりわけ成形したパターンの透明性においてすぐれており、有機成分および無機成分の良好な混和性を必要とする分野に使用することができる。特に、感光性を有することから、画像形成用などに使用される印刷版、複写材料、フォトレジストなどの感光性材料、U V インキ、光硬化塗料、光接着剤などとして有用である。